Treating granular sulphidic ores containing gold and/or silver - by producing solid mixture containing metal oxide, and flue gas containing sulphur dioxide, cooling mixture, adding to fluidised bed reactor, etc. Patent Assignee: METALLGESELLSCHAFT AG

Inventors: PIERSON W; STOLARSKI E; TACKE M

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 19609284	A1	19970911	DE 1009284	Α	19960309	199742	В
AU 9715116	A	19970911	AU 9715116	A	19970306	199745	
CA 2199529	Α	19970909	CA 2199529	A	19970307	199815	
US 5783158	A	19980721	US 97805462	Α	19970225	199836	
BR 9701233	A	19981110	BR 971233	Α	19970310	199850	
MX 9603324	A1	19970901	MX 963324	A	19960812	199850	
ZA 9701994	Α	19981125	ZA 971994	A	19970307	199901	

Priority Applications (Number Kind Date): DE 1009284 A ( 19960309)

## Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 19609284	A1		6	C22B-001/02	
ZA 9701994	Α		14	C22B-000/00	
AU 9715116	A			C22B-001/10	
CA 2199529	Α			C22B-001/02	
US 5783158	Α			C22B-011/00	
BR 9701233	Α			C22B-001/10	
MX 9603324	A1			C22B-011/00	

Abstract: DE 19609284 A

Process for treating granular sulphidic ores containing gold and silver as well as iron, comprises producing a solid mixture containing metal oxide, and a flue gas containing SO2 by roasting at temperatures of 500-900 deg. C with addition of gas containing free oxygen. The solid mixture is cooled, in which the temperature drops by around 50 deg. C, and the cocled mixture is added to a fluidised bed reactor and SO2-containing flue gas fed into the reactor. Metal sulphate is produced in the solid mixture and at least 10% of the sulphur content in the flue gas bind in the form of metal sulphate. The mixture containing the metal sulphate is removed from the reactor, and stirred with an aqueous acidic solution to dissolve the metal sulphate so that the solids are removed from the solution and gold and/or silver recovered.

ADVANTAGE - A high yield of gold and/or silver can be recovered.

Dwg.0/1

http://toolkit.dialog.com/intranet/cgi/present?STYLE=1360084482&PRESENT=DB=351,AN=11472135,... 6/21/2005

Derwent World Patents Index © 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved. Dialog® File Number 351 Accession Number 11472135



**® Offenlegungsschrift** @ DE 196 09 284 A 1

(5) Int. Cl.6: C 22 B 1/02 C 22 B 1/10



PATENTAMT

Aktenzeichen: Anmeldetag: Offenlegungstag:

196 09 284.1 9. 3.96 11. 9.97

(7) Anmelder:

Metaligesellschaft AG, 60323 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:

Tacke, Michael, 61381 Friedrichsdorf, DE; Pierson, Walter, 65760 Eschborn, DE; Stolarski, Eberhard, Dr., 61440 Oberursel, DE

<sup>(</sup>A) Verfahren zum Behandeln sulfidischer Erze, welche Gold und/oder Silber und als Begleitmetall mindestens Eisen enthalten

Das Erz, welches Gold und/oder Silber und als Begleitmetall mindestens Eisen enthält, wird unter Zugabe von sauerstoffhaltigem Gas bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 900°C geröstet. Dabei entsteht ein metalloxidhaltiges Feststoffgemisch und ein SO<sub>2</sub>-heltiges Abges. Das Fest-stoffgemisch aus der Röstung wird gekühlt, wobei man die Temperatur um mindestens 50°C absenkt. Das gekühlte Feststoffgemisch gibt man einem Wirbeischichtreaktor auf restaurngemisch gibt man einem Wirpelschlichtreaktor auf und leitet SO<sub>2</sub>-haltiges Abgas in den Wirbelschlichtreaktor. Im Reaktor erzeugt man im Feststoffgemisch Metallsulfat und bindet dabei mindestens 10% des Schwefelgehalte im Abgas. Man zieht Metallsulfat enthaltendes Feststoffgemisch aus dem Wirbelschichtraaktor ab, verrührt es mit einer wäßrigen, sauren Lösung und löst dabei Metallsulfat. Die verbleibenden Feststoffe werden einer Gewinnung von Gold und/oder Silber zugeführt.

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Behandeln eines körnigen sulfidischen Erzes, welches Gold und/oder Silber und als Begleitmetall mindestens Eisen enthält, wobei man durch Rösten bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 900°C unter Zugabe von freien Sauerstoff enthaltendem Gas ein metalloxidhaltiges Feststoffge-

misch und ein SO<sub>2</sub>-haltiges Gas erzeugt.

Verfahren dieser Art sind in DE-C-41 22 895 und DE-C-43 29 417 beschrieben. Hierbei geht es darum, das Rösten der Erze in optimierter Weise durchzuführen. Das entstehende SO2-haltige Abgas wird gereinigt und mit

Abgas in den Wirbelschichtreaktor leitet, wobei man im Feststoffgemisch Metallsulfat erzeugt und mindestens 10% des Schwefelgehalts im Abgas in Form von Metallsulfat bindet, daß man Metallsulfat enthaltendes Fest-1070 nes Schwereigenist in Angas in Form von Abetanisma onnet, use man presentation unitarities essistifigemisch aus dem Wirbeischaftreaktor abzielt, mit einer währigen, sauren Lösung verrührt und dei Metallsulfat löst, daß man Feststoffe von der Lösung abtrennt und die Feststoffe einer Gewinnung vom Gold und/oder Silber zuführt. Vorzugsweise werden im Wirbeischichtreaktor mindestens 20% des Schwefeigehalts im Abgas in Form von Metallsulfat gebunden.

im Auges in rörm von Mettaisturin gewunden.

Dan im Wirriedschichterschron misch erzeugte Metalleullat. Z. B. Eisenzulfa, im wasserlistlich und Wirriedschichterschron misch entfernt. Dedurch wird das Protervolumen im restlichen Festströffgemisch erheblich vergrößert und die Augriffsmöglichkeit der Laugungslönung (z. B. Cyanddaugung) in der Metallgewinnung deutlich verbessert. Da man auch Kupfer, Zink und Nickel als Begleitmetalle auf diese Weise nindestesst tellweise vor der Edelmetallgewinnung entdernen kann, bedeutet dies eine erhebliche Reduzierung des Cyandd-Verbrauchs bei der Gewinnung des Edelmetalls. Gleichzeitig wird die Nachebanadung des Abgassez mut Entfernen von SO<sub>2</sub> entlastet. Kupfer, Zink und Nickel können separat aus der flüssigen Phase gewonnen werden. Im Wirbelschichtreaktor wird das Metallsulfat üblicherweise bei Temperaturen von 100 bis 650°C und

vorzugsweise 200 bis 600°C erzeugt. Der Wirbelschichtreaktor kann einstufig oder auch mehrstufig ausgebildet sein. Bei der Wirbelschicht kann es sich um eine stationäre, zirkulierende oder auch expandierte Wirbelschicht handeln. Wichtig ist, daß man im Wirbelschichtreaktor für einen intensiven Gas-Feststoff-Kontakt bei ausreichenden Verweilzeiten sorgt, um die gewünschte Umwandlung der Metalloxide zu Metallsulfaten zu erreichen. Im Wirbelschichtreaktor wird z. B. Eisenoxid mit SO2 und Sauerstoff nach folgender Reaktion umgesetzt:

25 2 Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 6 SO<sub>2</sub> + 3 O<sub>2</sub> → 2 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Schneller als SO2 reagiert SO2 mit dem Eisenoxid nach der Reaktionsgleichung

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 SO<sub>3</sub> → Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Im Wirbelschichtreaktor bildet sich aus SO2 das SO3 unter der katalytischen Wirkung der dort vorhandenen Metalloxide in Gegenwart von freiem Sauerstoff teilweise von selbst, was der Sulfatbildung förderlich ist. Wenn man die Sulfatbildung noch weiter beschleunigen will, empfiehlt es sich, das SO<sub>2</sub> im Abgas schon vor dem Wirbelschichtreaktor katalytisch mindestens teilweise zu SO<sub>3</sub> zu oxidieren und ein Abgas, das an SO<sub>3</sub> mehr oder weniger angereichert ist, in den Wirbelschichtreaktor zu leiten.

Die im Wirbelschichtreaktor ablaufenden Reaktionen sind exotherm und man muß dafür sorgen, daß dort die Temperaturen nicht zu sehr ansteigen. Dies geschieht einerseits dadurch, daß man das aus der Röstung kommen-de Feststoffgemisch zunächst kluld, wobei die Temperatur um mindestens 3°C und vorzugsweise mindestens 10°C gesenkt wird, bevor man das Feststoffgemisch dem Wirbelschichtrusktor aufgibt. Vorzugsweise wird das durch Rösten des sulfidischen Erzes erzeugte metalloxidhaltige Feststoffgemisch auf Temperaturen von 100 bis 350°C gekühlt, bevor man es dem Wirbelschichtreaktor aufgibt. Es ist ferner zweckmäßig, im Wirbelschichtreaktor durch indirekte Kühlung Wärme abzuführen.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Sie zeigt ein Fließschema des Verfahrens

Zum Rösten wird körniges Erz in der Leitung (1) herangeführt. Das Erz, bei weichem es sich auch um Erz-Konzentrat handeln kann, hat üblicherweise Korugrößen im Bereich von 0,01 bis 4 mm. Die Röstung erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 900°C in der zirkulierenden Wirbelschicht im Röstreaktor (2) mit angeschlossenem Rückführzyklon (3). Freien Sauerstoff enthaltendes Fluidisierungsgas wird durch die Leitung (4) eingeblasen, bei dem Gas kann es sich um Luft, um mit Oz angereicherte Luft oder um ein anderes Oz-reiches Gas handeln. Im Reaktor (2) werden Metallsulfide zu Metalloxiden umgewandelt und ein SOz-haltiges Abgas erzeugt. Feststoffe und Abgas gelangen durch den Kanal (5) zum Rückführzyklon (3), in welchem die Feststoffe weitgehend abgeschieden und teilweise durch die Leitungen (7) und (8) in den Reaktor (2) zurückgeführt werden. Ein Teil der heißen Feststoffe gelangt durch die Leitung (9) in einen Wirbelbettkühler (10), der zum indirekten Kühlen Kühlelemente (11) aufweist. Fluidisierungsgas, z. B. Luft oder gekühltes, SO2-haltiges Abgas, wird durch die Leitung (12) herangeführt und verläßt den Kühler (10) angewärmt durch die Leitung (13), die ebenfalls in den Reaktor (2) mündet. Ein gekühltes Feststoffgemisch wird aus dem Kühler (10) durch die Leitung (15) abgezogen und kann teilweise durch die Leitung (16) in nicht näher dargestellter Weise zurück in den Reaktor (2) geführt werden.

Ein gekühltes, metalloxidhaltiges Feststoffgemisch, das aus dem Kühler (10) kommt, gelangt durch die Leitung nin gecunites, metanoximanoges reastion geninsti, das até ten Admer (149 Admira, 25-auté, dout du tertung (19) in einem Wirelschichitresktor (20) biesem Wirelschichitresktor (20) wirel das SO-p-hatige Abgas aus dem Zyklon (3) durch die Leitung (21) augstellert und durch die Leitung (22), des Wird in einem Elektroffilms (24) entstaubt und durch die Leitung (25) abgezogen. Ein Tellsrom wird durch die Leitung (26) über das Gebläse (27), die Leitungen (28) und 64) und den Verteiler (32) als Fallsdissierungsgas in dem Reaktor (26) derführt. Luft, mit Oz angereicherte Luft oder technisch reiner Sauerstoff wird durch die Leitung (35) zugegeben. Im Reaktor (20) gelangt das Fluidisierungsgas zunächst in den Gasverteilungsraum (33), bevor es aufwärts durch den Rost (34) in das darüber befindliche, nicht dargestellte Wirbelbett strömt.

Der Wirbelschichtreaktor (20) weist eine Führungsfläche (36) auf, welche die Form eines umgekehrten 10 Trichters hat und für eine Zirkulation der Feststoffe entlang der Pfeile (37) sorgt. Zum Abführen von Wärme

durch indirekten Wärmeaustausch dienen Kühlelemente (40).

Im Wirbelschichtreaktor (20) werden durch die Leitung (19) herangeführte Metalloxide mindestens teilweise in Metallsulfate umgewandelt. Wenn man die gewünschten, Sulfate bildenden Reaktionen beschleunigen will, empfieht es sich, das durch die Leitung (43) herangeführte Abgas mit SO<sub>3</sub> anzureichern, was durch kaulytische Umwandlung von SO<sub>3</sub> in Gegenwart von O. geschieht. Hierzu leitet man das Abgas der Leitung (43) über einen Katalysator (44) (z. B. einen Platin-Katalysator mit Wabenstrukur) und anschließend durch einen indirekten Kühler (45), bevor man das Gas in den Reaktor (20) führt. Der Katalysator (44) setzt SO2 und O2 zu SO3 um, Katalysatoren z. B. auf der Basis von Vanadiumpentoxid sind handelsüblich. Da die Reaktion am Katalysator (44) exotherm ist, empfiehlt sich das Nachschalten des Kühlers (45).

Das Abgas, welches in der Leitung (25) aus dem Elektrofilter (24) kommt und nicht im Kreislauf zurück zum Reaktor (20) geführt wird, führt man durch eine weitere Entstaubung und Kühlung (48), in welcher z. B. eine Naßreinigung mit einer trockenen Entstaubung (z. B. Elektrofilter oder Schlauchfilter) kombiniert sein kann. Gereinigtes Gas zieht in der Leitung (49) ab. Einen Teilstrom dieses Gases führt man durch das Gebläse (50) zu einem Erhitzer (51). Dem erwärmten Gas der Leitung (43) dosiert man durch die Leitung (52) Luft, mit O2 25 angereicherte Luft oder technisch reinen Sauerstoff zu, bevor das Gas in den Katalysator (44) eintritt. Einen Teilstrom des SO<sub>2</sub>-haltigen Abgases der Leitung (49) kann man ferner durch die gestrichelt gezeichnete Leitung (12a) dem Wirbelbettkühler (10) zuführen.

Metallsulfat enthaltendes Feststoffgemisch verläßt den Reaktor (20) durch die Leitung (53) und wird in einen Ruhrbehälter (54) gegeben. Diesem Behälter (54) führt man durch die Leitung (55) verdünnte Schwefelsäure zu 30 und löst damit einen möglichst großen Teil der Metallsulfate auf. In der sauren Lösung sehr gut löslich ist Eisensulfat, ehenfalls gut löslich sind die Sulfate von Kupfer, Nickel und Zink. Feststoffe und Lösung führt man durch die Leitung (56) in siene Johestebnikur (77), aus welchem man die feststoffarme fülssige Phase durch die Leitung (58) mis eine Abestebnikur (77), aus welchem man die feststoffarme fülssige Phase durch die Leitung (58) abzieht. Die feststoffreiche Phase, welche Gold und/oder Silber enthält gelangt durch die Leitung (59) zunlichst zu einer Waschbehandung (60), bevor man sie durch die Leitung (61) der nicht dargestellten 35 Gewinnung von Gold und/oder Silber insbesondere durch Cyanid-Laugung zuführt.

Die Flüssigkeit der Leitung (58) enthält gelöste Metallsulfate, wobei man einen Teil der Metalle wiedergewin-nen kann. In an sich bekannter Weise kann man Kupfer und Silber an Eisenschrott (62) binden, der im Behälter (63) in der Art einer Filterschicht angeordnet ist und periodisch ausgetauscht wird. Eine Zink-Extraktion (65) schließt sich an, wobei man z. B. in an sich bekannter Weise verfährt, wie das in EP-A-0538168 beschrieben ist. Die verbleibende, Eisensulfat enthaltende Lösung gibt man einem Rührbehälter (68) auf, dem man durch die Leitung (69) Kalksteinpulver zuführt. Es entsteht so ein Gipsschlamm, der in der Leitung (70) abgezogen wird

und nach einer nicht dargestellten Entwässerung deponierbar ist.

#### Beispiel

In einer der Zeichnung entsprechenden Pilotanlage hat der Röstreaktor (2) eine Höhe von 4 m und einen inneren Durchmesser von 0,2 m. Diesem Reaktor gibt man durch die Leitung (1) ein Roherz mit einem spezifi-schen Gewicht von 2,52 kg/l auf, dessen Feinkornanteil unter 5 um 1,5 Gew. % und dessen Grobkornanteil oberhalb 1 mm 0.1 Gew.-% beträgt. Die Hauptbestandteile des Erzes sind folgende:

Fe	7,8 Gew%
S	9,0 Gew%
Zn	0,3 Gew%
Cu	0,2 Gew%
C(organisch)	0,5 Gew%
Inerte und Quarz	82,2 Gew%

Das Erz enthält 8,5 ppm Gold und 25 ppm Silber.

Weitere Verfahrensbedingungen sind: Roherzmenge durch Leitung (1): 20 kg/h,

Temperatur im Röstreaktor (2): 680°C

Die Menge des insgesamt durch die Leitungen (4) und (13) in den Röstreaktor geleiteten Luft-O-Gemisches beträgt 30 Nm3/h. Das Luft-O2-Gemisch enthält 36 Vol.% O2.

Das geröstete Erz der Leitung (19) wird in einer Menge von 19,0 kg/h und mit einer Temperatur von 200°C zum Wirbelschichtreaktor (20) geführt, es hat folgende Zusammensetzung:

# DE 196 09 284

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11,8 Gew.-% S 0,5 Gew.-% O,4 Gew.-% CarO 0,4 Gew.-% CarO 0,3 Gew.-% C(organisch) 0,1 Gew.-% 0,1 Gew.-% 8,5 Gew.-% 8,5 Gew.-% 6,5 Gew.

Das Erz hat daneben noch den erwähnten Gold- und Silbergehalt. Dem Wirbelschichtreaktor (20) führt man durch die Leitungen (21) und den Verteiler (32) folgende Gase zu:

	Leitung (21)	Verteiler (32)
Menge (Nm³/h)	29	3
SO <sub>2</sub> -Gehalt (Vol. %)	3,7	1,2
SO <sub>3</sub> -Gehalt (Vol. %)	0,2	0,01
O2-Gehalt (Vol. %)	30,0	30,0
Temperatur	680°C	450°C

Der Feststoff in der Leitung (53) wird in einer Menge von 20,5 kg/h mit einer Temperatur von 450°C abgeführt, seine Zusammensetzung ist folgende:

5,9 Gew%
12,3 Gew%
0,7 Gew%
0.5 Gew%
0.1 Gew%
80,5 Gew%

Dem Rührbehälter (54) gibt man neben dem Feststoff der Leitung (53) 200 l/h verdünnte Schwefelsäure mit 1,5 Gew.-% FlySO<sub>4</sub> auf. Die Flüssigkeit in der Leitung (38) enthält 4,5 kg/h Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, 0,14 kg/h ZnSO<sub>4</sub> und (20) kg/h CuSO<sub>4</sub> Die Feststoff-Supension, die durch die Leitung (59) ließt, enthält 17 kg/h Feststoffe nämlich

> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,5 Gew.-%, S 0,6 Gew.-%, Inerte und Ouarz 96.9 Gew.-%.

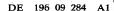
der Gehalt an Cu und Zn liegt unter 0,01 Gew.-%. Das Feststoff-Gemisch ist für die Cyanidlaugung zur Goldgewinnung bestens geeignet.

### Patentansprüche

- 1. Verfahren zum Behandeln eines körnigen sulfdischen Erzes, welches Gold und/oder Silber und als Begleitmetall mindestens Eisen enthält, wobei man durch Rösten bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 900°C unter Zugabe von freien Sauerstoff enthaltendem Gas ein metalloxichlatiges Peststoffgenisch mich aus der Röstung kühlt, wobei die Temperatur um mindestens 50°C gesenkt wird, daß man das pekthälte Seitstoffgemisch einem Wirbelschichtreaktor aufgibt und SOp-haltiges Abgas in dem Wirbelschichtreaktor als dem und SOp-haltiges Abgas in dem Wirbelschichtreaktor leitet, wobei man im Feststoffgemisch detailsulfat erzeugt und mindestens 10% des Schwetelpehalts im Abgas in Form von Metallsulfat holder, daß man Metalsulfat intelneds Feststoffgemisch aus dem Wirbelschichtreaktor abzieht, mit einer wäßrigen, sauren Lösung verrührt und dabei Metallsulfat löst, daß man Feststoffe einer Gewinnung von Gold und/oder Sich.
  - zuführt.

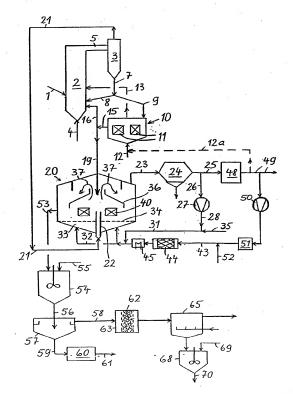
    2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Wirbelschichtreaktor bei Temperaturen von 250 bis 650°C Metallsuffat erzeugt.

    3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen Teil des SO im
    - Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen Teil des SO<sub>2</sub> im Abgas außerhalb des Wirbelschichtreaktors katalytisch zu SO<sub>3</sub> oxidiert, bevor man das Abgas in den Wirbelschichtreaktor leitet.
    - 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß man das durch Rösten des sulfidischen Erzes erzeugte metalloxidhaltige Feststoffgemisch auf Temperaturen von 100 bis 650°C Külhl. bevor man es dem Wirbelschichtreaktor aufgibt.



5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das sulfidische Erz in einer zichtulierenden Wirbelschicht röstet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man beim K\u00e4hlen des metalloxidhaltigen Feststoffgemisches gek\u00fchlies, SO<sub>2</sub>-haltiges Abgas mit dem Feststoffgemisch in Kontakt bringt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



# Wirbelschichtverbrennung

Fachgebiet Chemie, Unterthema Technische Chemie

Verbrennungsprozeß, in dem die Vorteile der Wirbelschicht ausgenutzt werden. Auf einem Rost befindet sich eine Schicht granulierten, inerten Materials (z.B. Sand), das mit durchtretender Verbrennungsluft aufgewirbelt wird. Das Material verhält sich dabei wie eine siedende Flüssigkeit. In diese Wirbelschicht wird der zu verbrennende Stoff eingebracht (flüssige od. gasf. Stoffe durch Düsen quer zur aufsteigenden Luft, feste Stoffe von oben). Der intensive Wärmeaustausch führt prakt. zu einer vollständigen Verbrennung bei relativ niedrigen Temp. (750–900°C).

## Übersetzungen:

- E fluidized bed combustion
- F combustion à lit fluidisé
- I combustione a strato vorticoso
- S combustión de lecho fluidizado

#### Literatur:

Ulimann (5.) B3, 14-4.

Copyright © 2003 Georg Thieme Verlag. Alle Rechte vorbehalten. Dokument Kennung RD-23-00914 http://www.roempp.com ans rage Blank (uspto)